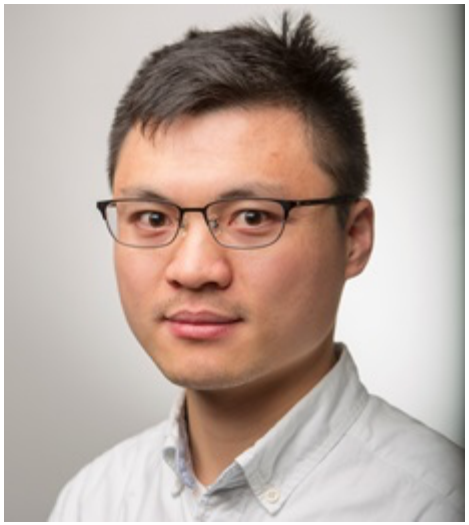
Модель групповых вкладов для предсказания свойств ионных жидкостей

Лоскутова Софья

Авторы статьи



Yuqiu Chen

Georgios M. Kontogeorgis

John M. Woodley

Факультет химической и биохимической инженерии, Технический университет Дании

Ионные жидкости

Химическая промышленность

Экстракция

Фармацевтическая промышленность

Ионные жидкости

Разделение

Биохимическая промышленность

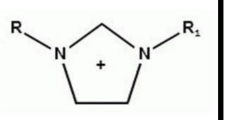
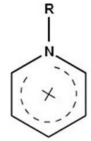
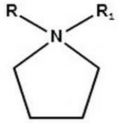
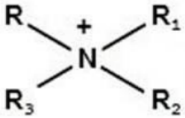
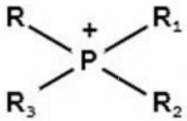
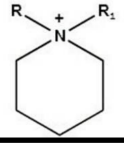
Экстрактивная перегонка

Электрохимическая промышленность

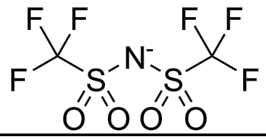
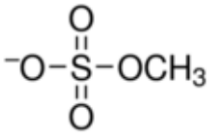
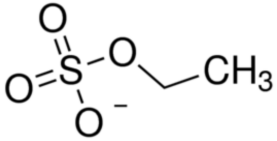
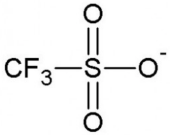
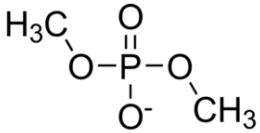
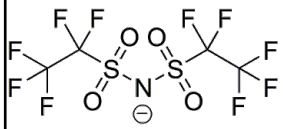
Цель: разработка надежных методов группового вклада для оценки свойств ионных жидкостей (плотности, теплоемкости, вязкости, поверхностного натяжения и температуры плавления)

Ионные жидкости

Катионы

Имидазолий	
Пиридиний	
Пирролидиний	
Алкиламмоний	
Алкилфосфоний	
Пиперидиний	

Анионы

Бис(трифторметилсульфонил)амид		тетрафторборат	BF_4^-
Метилсульфат		гексафторфосфат	PF_6^-
Этилсульфат		хлорид	Cl^-
Трифторметилсульфонат		бромид	Br^-
Диметилфосфат		ацетат	CH_3COO^-
Бис(перфторэтилсульфонил)имид		трифторацетат	CF_3COO^-
		метилсульфат	$MeSO_4^-$
		этилсульфат	$EtSO_4^-$
		дицианамид	$N(CN)_2^-$
		трицианометанид	$C(CN)_3^-$
		тетрахлоралюминат	$AlCl_4^-$
		тетрахлориндат	$InCl_4^-$
		тетрахлорогаллат	$GaCl_4^-$

Заместители:

Метил	$-CH_3$	Метилен	$-CH_2-$	Диметиламмоний	$-N(CH_3)_2$

Плотность

$$\rho = A_\rho + B_\rho T + C_\rho P$$

$$A_\rho = \sum_{i=1}^{k} n_i a_{i,\rho} \quad B_\rho = \sum_{i=1}^{k} n_i b_{i,\rho} \quad C_\rho = \sum_{i=1}^{k} n_i c_{i,\rho}$$

$$\mathrm{OF} = \sum_{i=1}^{N} |((A_\rho + B_\rho T + C_\rho P) - \rho_{\mathrm{exp}})/\rho_{\mathrm{exp}}|_i$$

$$\mathrm{AARD}\ (\%) = \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^{N} |(\rho_{\mathrm{cal}} - \rho_{\mathrm{exp}})/\rho_{\mathrm{exp}}|_i$$

$$\mathrm{RD}\ (\%) = 100\%(\rho_{\mathrm{cal}} - \rho_{\mathrm{exp}})/\rho_{\mathrm{exp}}$$

Всего 7360 точек 143 ИЖ

T: 273,15-473,15 К

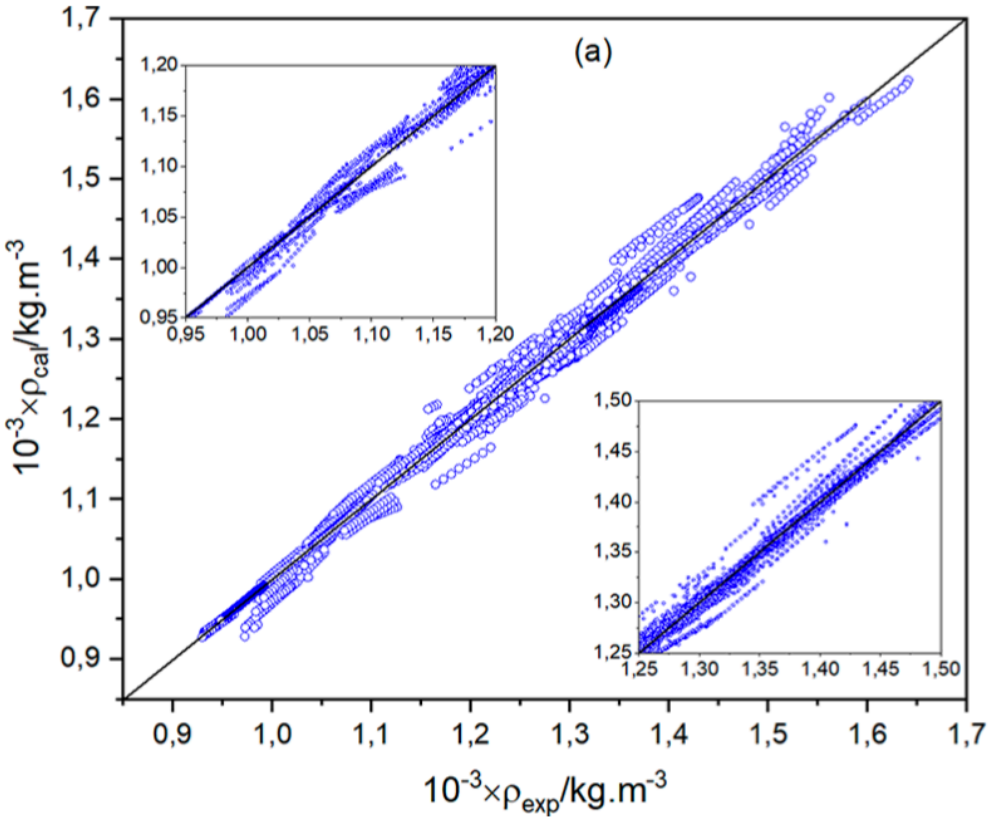
P: 0,1-250,7 МПа

5039 точек - набор для оптимизации

2321 точек - тестовый набор

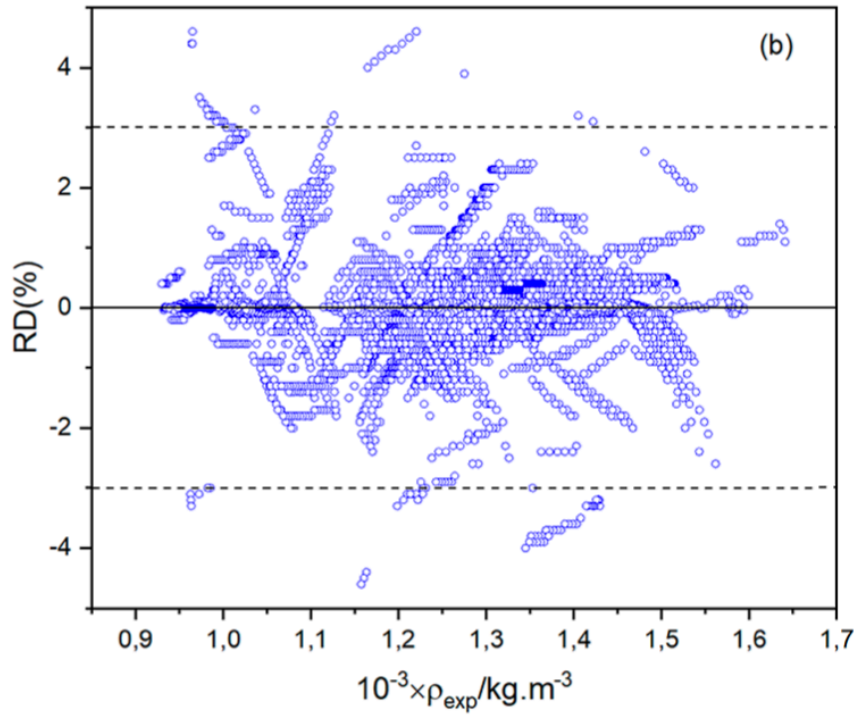
AARD для тестового набора 0,67%

Есть методы оценки плотности, но они требуют данные о молярном объеме и молярной массе



Плотность

Кол-во точек, %	AARD, %
70,5	0,0 – 0,50
15,2	0,5 – 1,0
13,0	1,0 – 3,0
1,3	>3,0
все точки	0,49



- Разные катионы имеют одинаковые вклады в плотности ИЖ
- В целом температура мало влияет на плотность ИЖ
- Для большинства органических ионов плотность ИЖ увеличивается с понижением T или повышением P

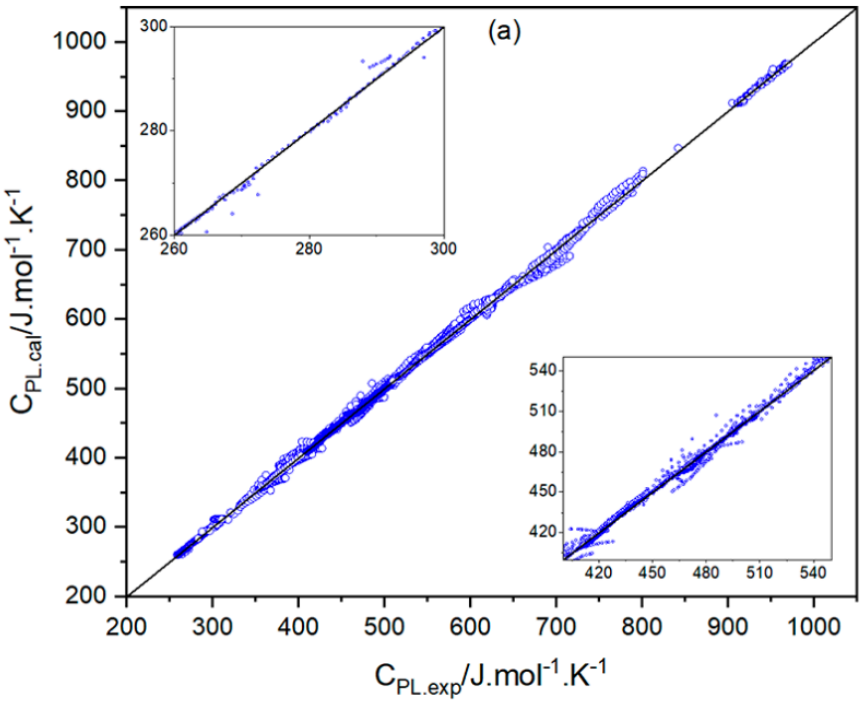
Теплоемкость

Корреляционное уравнение Гардаса и Коутиньо

$$C_{pL} = R\left(A_{C_{pL}} + B_{C_{pL}}\left(\frac{T}{100}\right) + D_{C_{pL}}\left(\frac{T}{100}\right)^2\right)$$

$$A_{C_{pL}} = \sum_{i=1}^{k} n_i a_{i,C_{pL}} \quad B_{C_{pL}} = \sum_{i=1}^{k} n_i b_{i,C_{pL}} \quad D_{C_{pL}} = \sum_{i=1}^{k} n_i d_{i,C_{pL}}$$

$$\mathrm{OF} = \sum_{i=1}^{N} \left| \left(R\left(A_{C_{pL}} + B_{C_{pL}}\left(\frac{T}{100}\right) + D_{C_{pL}}\left(\frac{T}{100}\right)^2\right) - C_{pL_{\exp}}\right) / C_{pL_{\exp}} \right|_i$$



Всего 3304 точек 61 ИЖ

T: 189,66–524,87 K

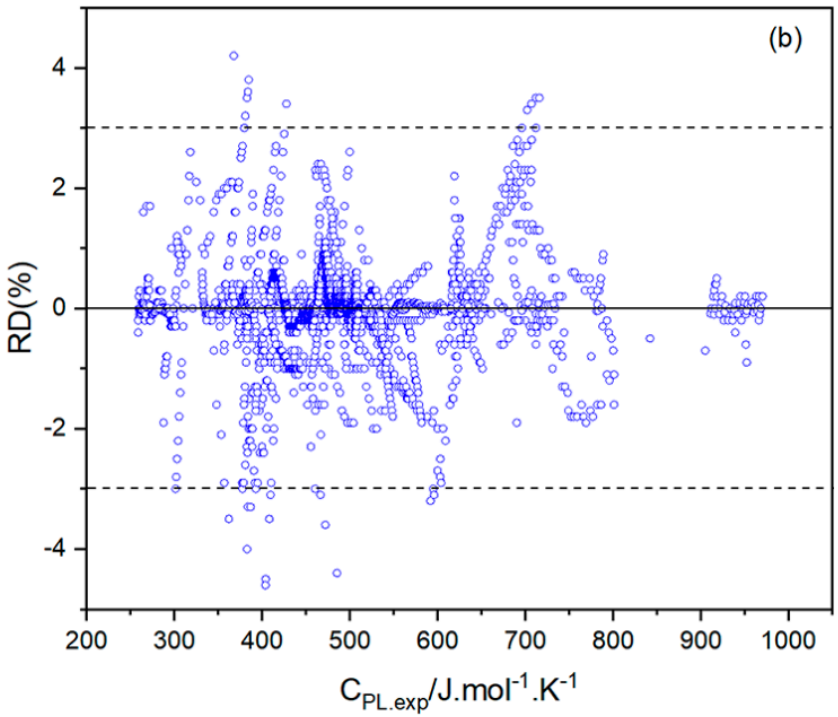
2391 точек - набор для оптимизации

913 точек - тестовый набор

AARD для тестового набора 0,62%

Теплоемкость

Кол-во точек, %	AARD, %
72,0	0,0 – 0,40
16,4	0,4 – 1,0
11,4	1,0 – 3,0
0,2	>3,0
все точки	0,43



- Для ИЖ теплоемкость увеличивается с повышением температуры
- Для ИЖ, имеющих общие катион и анион, теплоемкость увеличивается при уменьшении $-CH_3$ или увеличении $-CH_2-$ и $-N(CH_3)_2$ групп на катионе

Вязкость

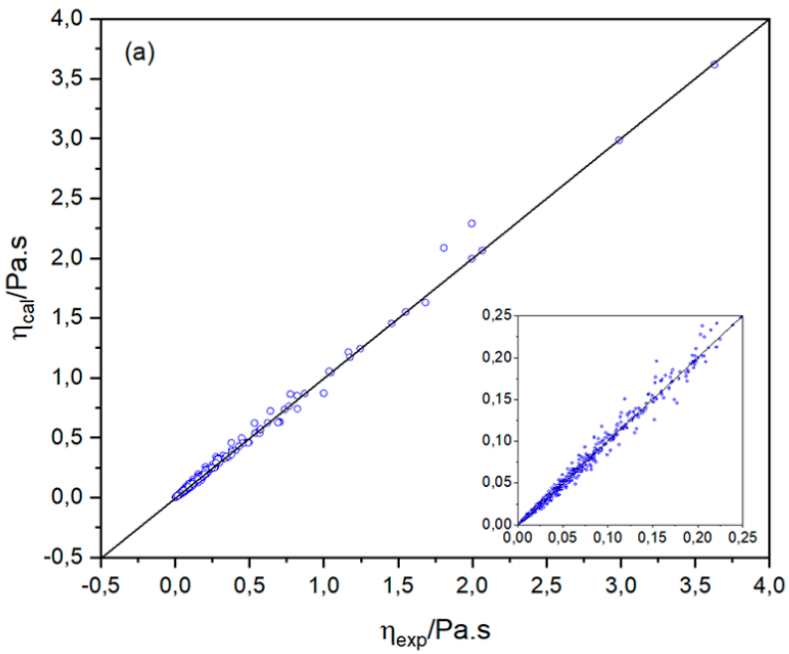
Есть методы оценки вязкости, но они требуют данные о плотности либо ограничиваются небольшими семействами ИЖ

$$\ln \frac{\eta}{R_{0\eta}} = A_\eta + B_\eta \frac{100}{T} + D_\eta \left(\frac{100}{T}\right)^2$$

$$A_\eta = \sum_{i=1}^{k} n_i a_{i,\eta} \quad B_\eta = \sum_{i=1}^{k} n_i b_{i,\eta} \quad D_\eta = \sum_{i=1}^{k} n_i d_{i,\eta}$$

$$\mathrm{OF} = \sum_{i=1}^{N} \left| \left(\exp\left(A_\eta + B_\eta \frac{100}{T} + D_\eta \left(\frac{100}{T}\right)^2 \right) R_{0\eta} - \eta_{\exp} \right) / \eta_{\exp} \right|$$

$$R_{0\eta} = 14{,}877 \text{ Па*с}$$



Всего 1090 точек 76 ИЖ

T: 278,0–408,15 К

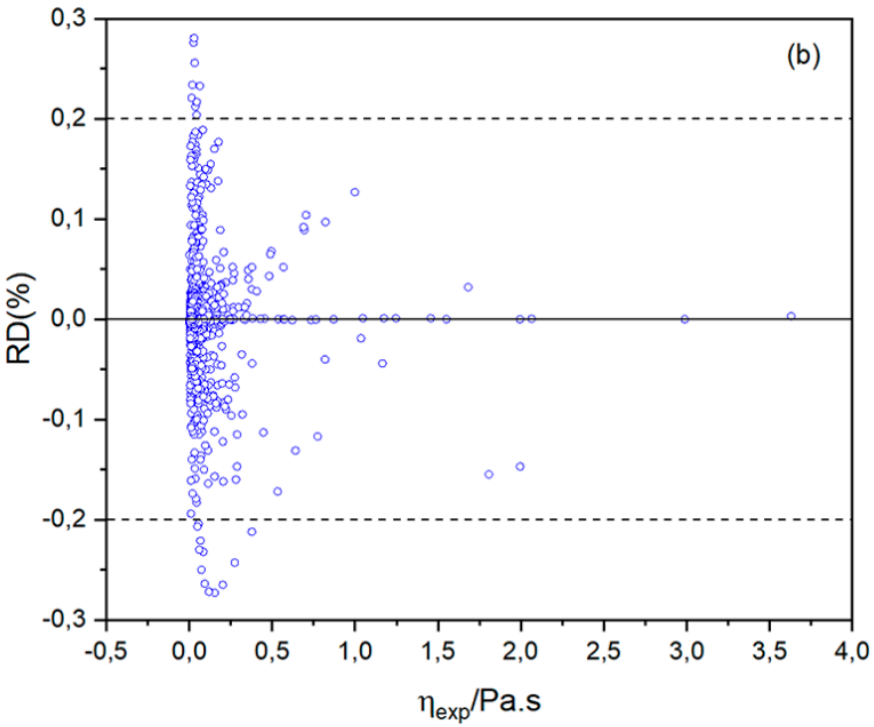
778 точек - набор для оптимизации

312 точек - тестовый набор

AARD для тестового набора 5,63%

Вязкость

Кол-во точек, %	AARD, %
67,2	0,00 – 3,0
18,5	3,0 – 8,0
12,5	8,0 – 20,0
1,8	>20,0
все точки	3,58



- Вязкость ИЖ снижается с повышением T
- Вязкость ИЖ увеличивается с увеличением длины боковой цепи на катионе

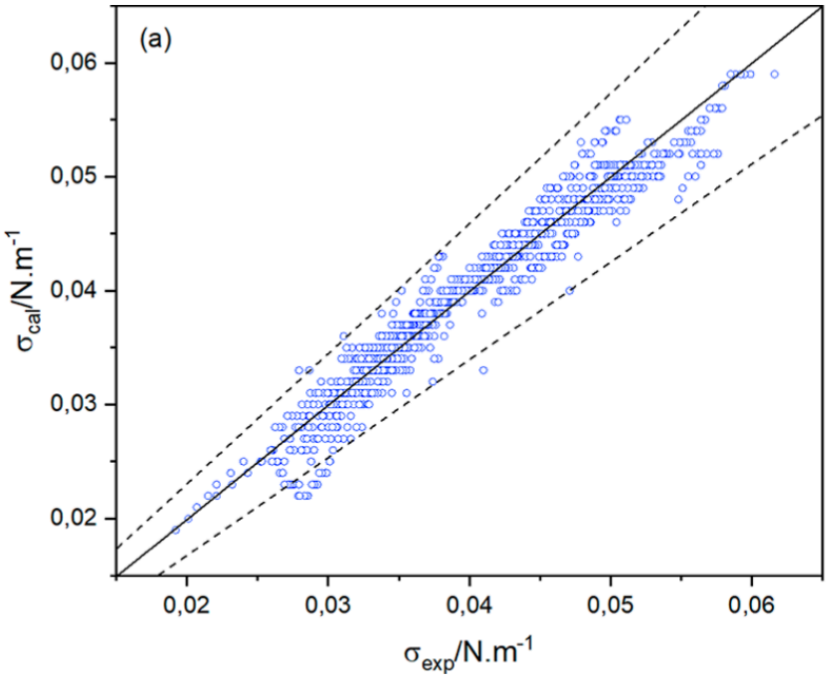
Поверхностное натяжение

Есть метод оценки поверхностного натяжения — корреляция QSPR (Гардас и Коутиньо), которая требует данные о парахорах и плотностях

$$\ln \sigma = A_\sigma + B_\sigma\left(\frac{T}{100}\right) + D_\sigma\left(\frac{T}{100}\right)^2$$

$$A_\sigma = \sum_{i=1}^{k} n_i a_{i,\sigma} \quad B_\sigma = \sum_{i=1}^{k} n_i b_{i,\sigma} \quad D_\sigma = \sum_{i=1}^{k} n_i d_{i,\sigma}$$

$$\mathrm{OF} = \sum_{i=1}^{N} \left| \left(\exp\left(A_\sigma + B_\sigma \frac{100}{T} + D_\sigma \left(\frac{100}{T}\right)^2 \right) - \sigma_{\exp} \right) / \sigma_{\exp} \right|_i$$



Всего 1365 точек 102 ИЖ

T: 262,89–393,0 К

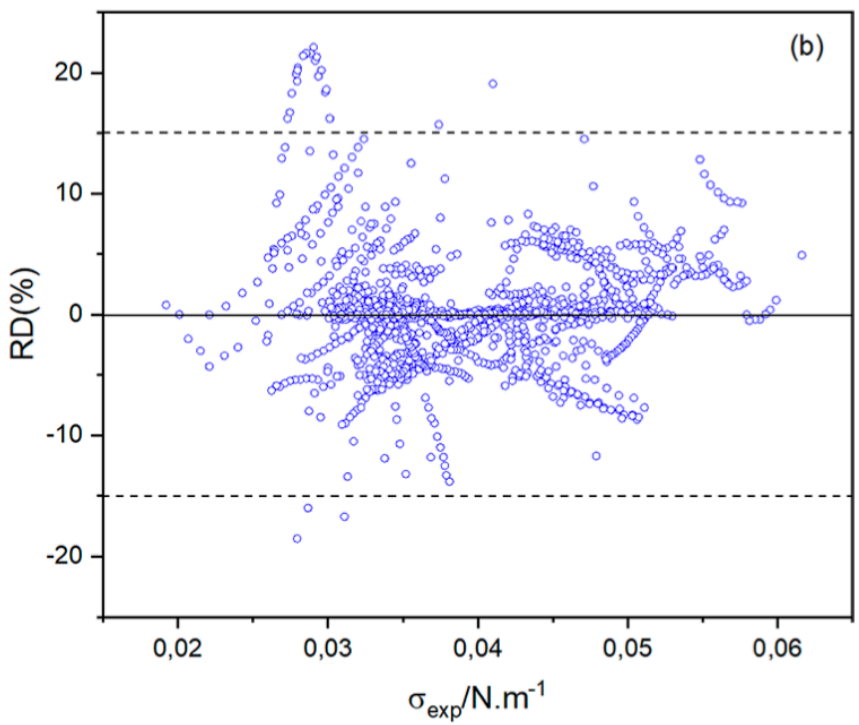
952 точек - набор для оптимизации

413 точек - тестовый набор

AARD для тестового набора 4,71%

Поверхностное натяжение

Кол-во точек, %	AARD, %
50,3	0,0 – 2,0
19,0	2,0 – 4,0
23,8	4,0 – 8,0
6,9	>8,0
все точки	3,10



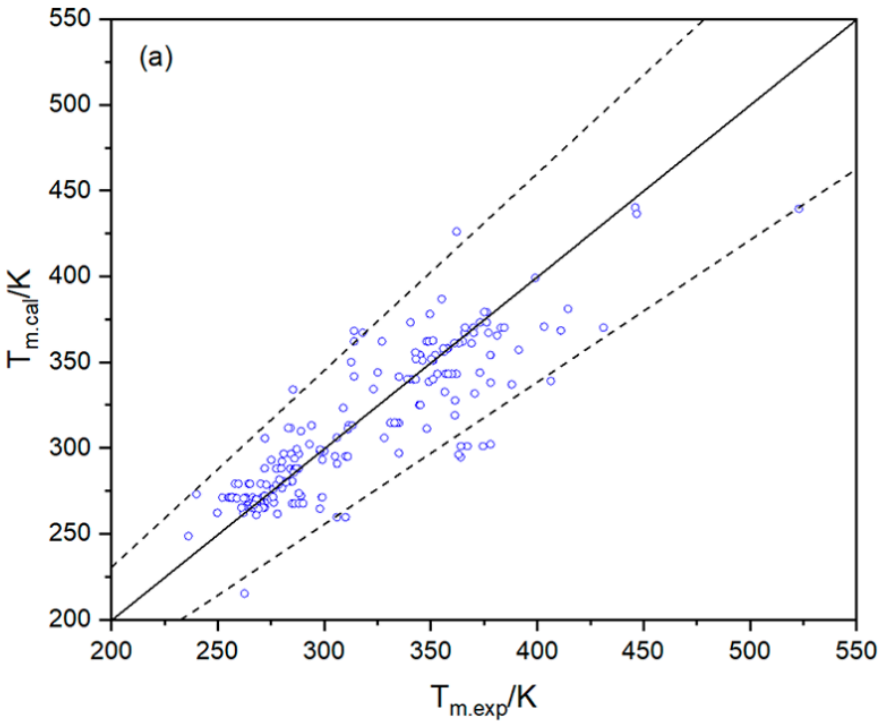
- Поверхностное натяжение ИЖ уменьшается с увеличением температуры
- Поверхностное натяжение ИЖ увеличивается с увеличением длины боковой цепи на катионе

Температура плавления

Катрицки и Каррера предложили модели QSPR для точки плавления, Лаззусь представил метод группового вклада для нескольких семейств ИЖ

$$T_{\mathrm{m}} = \sum_{c=1}^{k_c} n_c t_c + \sum_{a=1}^{k_a} n_a t_a + \sum_{g=1}^{k_g} n_g t_g$$

$$\mathrm{OF} = \sum_{i=1}^{N} \left[\left(\left(\sum_{c=1}^{k_c} n_c t_c + \sum_{a=1}^{k_a} n_a t_a + \sum_{g=1}^{k_g} n_g t_g \right) - T_{\mathrm{m}_{\mathrm{exp}}} \right)^2 \right]_i$$



Всего 225 точек 111 ИЖ

T: 262,89–393,0 К

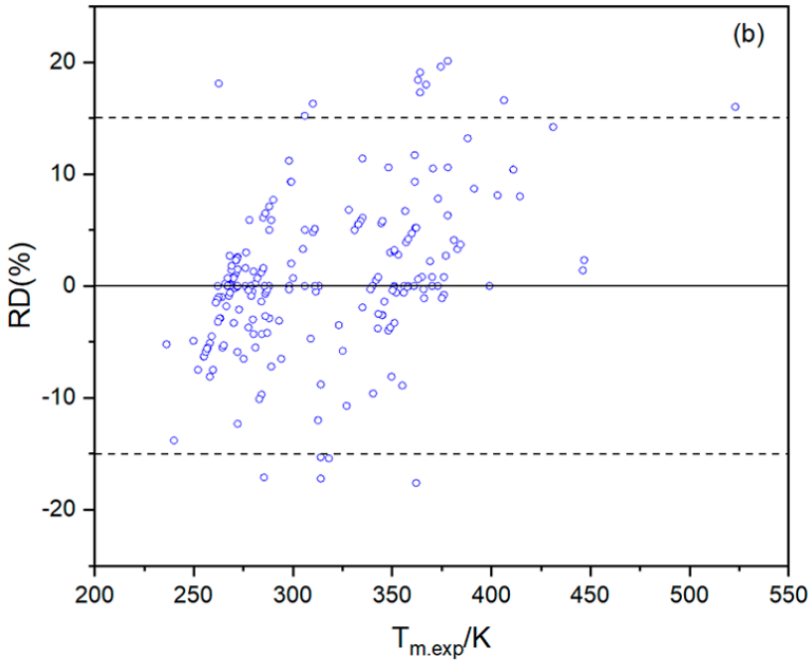
162 точек - набор для оптимизации

63 точек - тестовый набор

AARD для тестового набора 7,09%

Температура плавления

Кол-во точек, %	AARD, %
64,2	0,0 – 5,0
23,6	5,0 – 10,0
9,8	10,0 – 15,0
4,9	>15,0
все точки	4,7



- $T_{плав}$ ИЖ снижается с увеличением длины боковой цепи на катионе
- $T_{плав}$ ИЖ резко увеличивается, когда присутствует группа -CH3, присоединенная непосредственно к катиону
- Для ИЖ, имеющих одинаковый анион и аналогичные боковые группы на катионе, $T_{плав}$ увеличивается с ростом катиона в следующем порядке: имидазолий <пирролидин <пиридин <тетраметиламмоний <тетраметилфосфоний <пиперидиний.

Сравнение данных

Свойство	Автор	Кол-во данных	Кол-во ИЖ	AARD (%)	|RD| max (%)	Дополнительная информация
Плотность	Paduszynski-Domanska	16830	1028	0,51	≈15,00	молярная масса, молярный объем
	данная работа	7360	143	0,49	4,60	-
Теплоемкость	Гардас, Коутиньо	2396	19	0,36	2,43	-
	данная работа	3304	61	0,43	4,60	-
Вязкость	Гардас, Коутиньо	482	24	7,50	22,79	-
	данная работа	1090	76	3,58	27,70	-
Поверхностное натяжение	Гардас, Коутиньо	361	40	5,75	15,58	парахор, плотность
	данная работа	1365	102	3,10	22,10	-
Температура плавления	Лаззусь	400	400	7,07	25,17	-
	данная работа	225	111	4,74	20,30	-